### Process for cleaning mesoporous tubular ultrafiltration membranes

Publication number: FR2674448

Also published as:

Publication date: 1992-10-02

Inventor:

CORINNE CABASSUD; PHILIPPE APTEL

Applicant:

**DUMEZ LYONNAISE EAUX (FR)** 

Classification: - international:

B01D61/20; B01D63/02; B01D63/06; B01D65/02; B01D65/10; B01D61/20; B01D63/02; B01D63/06; B01D65/00; (IPC1-7): B01D65/08

- European:

B01D65/02; B01D65/10

Application number: FR19910003615 19910326 Priority number(s): FR19910003615 19910326 JP5184885 (A)

Report a data error here

#### Abstract of FR2674448

Process for cleaning mesoporous tubular ultrafiltration membranes fitted as a bundle in a housing, with bounding of a concentrate compartment where the retained substances accumulate both in suspension and on the membranes, and of a permeate compartment collecting the filtered liquid, characterised in that it includes the stages consisting in a) emptying the concentrate compartment to remove the liquid to be filtered which it contains and the suspended matter, and then b) carrying out back-washing by passing liquid from the permeate compartment towards the concentrate compartment through the membranes to detach and remove the impurities deposited on the latter. The process applies to all types of mesoporous ultrafiltration membranes with tubular geometry including hollow fibres (symmetrical assumetrical incompartment). ultrafiltration membranes with tubular geometry including hollow fibres (symmetrical, asymmetrical, innerskinned or outer-skinned).

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

**PARIS** 

11) N° de publication :

(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national :

91 03615

2 674 448

(51) Int CI5: B 01 D 65/08

(12)

## **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1** 

- (22) Date de dépôt : 26.03.91.
- (30) Priorité :

Demandeur(s): LYONNAISE DES EAUX-DUMEZ (S.A.) — FR.

(72) Inventeur(s): Cabassud Corinne et Aptel Philippe.

- 43 Date de la mise à disposition du public de la demande : 02,10.92 Bulletin 92/40.
- (56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche : Se reporter à la fin du présent fascicule.
- 60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :
- 73) Titulaire(s) :
- 74) Mandataire : Office Blétry.
- (54) Procédé de nettoyage de membranes tubulaires mésoporeuses d'ultrafiltration.
- (57) Procédé de nettoyage de membranes tubulaires mésoporeuses d'ultrafilitration montées en faisceau dans un carter, avec délimitation d'un compartiment concentrat où s'accumulent les matières retenues tant en suspension que sur les membranes et d'un compartiment perméat collectant le liquide filtré, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à
- a) vider le compartiment concentrat pour évacuer le liquide à filtrer qu'il contient et les matières en suspension,
- b) procéder à un rétrolavage par passage de liquide du compartiment perméat vers le compartiment concentrat au travers des membranes pour décoller et évacuer les impuretés déposées sur celles-ci.
- Le procédé s'applique à tous les types de membranes mésoporeuses d'ultrafiltration à géométrie tubulaire y compris fibres creuses (symétriques, asymétriques, à peau inteme ou à peau externe).

FR 2 674 448 - A1



L'invention concerne un procédé de nettoyage de membranes tubulaires mésoporeuses (incluant les fibres creuses), notamment celles ayant des diamètres moyens de pores sensiblement inférieurs à 0,1 µm, utilisées pour l'ultrafiltration de liquides.

5

De telles membranes tubulaires sont généralement utilisées sous forme d'un module de filtration comprenant un carter à l'intérieur duquel est placé au moins un ensemble de membranes tubulaires, au moins une extrémité du canal existant à l'intérieur de chaque membrane communiquant avec l'extérieur du carter par un dispositif approprié, par exemple à travers une plaque de tête. Le liquide à filtrer, par exemple de l'eau turbide à transformer en eau limpide, est admis dans le 15 module à l'intérieur des membranes ou à l'extérieur des membranes, selon le sens de filtration à travers la membrane. Pour des fibres à peau externe, la filtration se fait de l'extérieur vers l'intérieur, les impuretés s'accumulent dans l'espace intérieur du carter sur et des membranes, en formant respectivement un gâteau de filtration sur les membranes et un concentrat de matières en suspension autour des membranes, dans ce que l'on appelle le compartiment concentrat. Le liquide filtré est évacué par le canal central de chaque membrane, ce canal central constituant le compartiment perméat.

Quand l'épaisseur de la couche de matières déposées sur la membrane atteint une limite nuisible à une production suffisante de perméat, il est nécessaire de 30 laver les membranes. Un procédé connu consiste à laver à contre-courant (rétrolavage) par du liquide propre ou un gaz. Le produit de lavage est alors injecté sous pression en sens inverse par rapport au sens de la filtration et, par passage au travers des membranes, décolle les matières déposées en les remettant en suspension dans le concentrat qui est purgé lors du lavage par l'intermédiaire d'un dispositif d'évacuation (vanne ou similaire).

5

10

15

20

25

30

Or on a constaté que, pour être efficaces, les rétrolavages nécessitent soit une pression d'injection élevée soit une durée et une consommation de produit de lavage (liquide ou gaz) et une perte de concentrat importantes, ce qui nuit au rendement de l'ensemble de filtration.

On a maintenant découvert de façon inattendue que si on procède au rétrolavage avec un liquide de lavage après avoir préalablement vidé le compartiment concentrat, on améliore substantiellement l'efficacité du rétrolavage, en un temps plus court et avec une moindre consommation de liquide de lavage et de concentrat.

Il est donc fourni un procédé de nettoyage d'ultrafiltration mésoporeuses tubulaires membranes montées en faisceau dans un carter, avec délimitation s'accumulent concentrat Οù compartiment matières retenues tant en suspension que sur d'un compartiment perméat et d'une part membranes collectant le liquide filtré d'autre part, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à:

- a) vider le compartiment concentrat pour évacuer le liquide à filtrer et les matières en suspension qu'il contient, puis
- b) procéder à un rétrolavage par passage de liquide du compartiment perméat vers le compartiment concentrat
   35 au travers des membranes pour décoller et évacuer les impuretés déposées sur celles-ci.

Selon une première variante, l'étape a) est effectuée en ouvrant un système d'évacuation du compartiment concentrat et en ouvrant un dispositif de mise à pression atmosphérique du compartiment concentrat.

Selon une deuxième variante, l'étape a) est effectuée en ouvrant un dispositif d'évacuation du compartiment concentrat et en injectant un gaz sous pression dans le compartiment concentrat.

5

10

15

25

30

35

Selon une troisième variante, l'étape a) est effectuée en aspirant le liquide contenu dans le compartiment concentrat à l'aide d'un moyen de pompage et en ouvrant un dispositif de mise à la pression atmosphérique du compartiment concentrat.

Les deux étapes a) et b) peuvent être effectuées avec ou sans arrêt de l'alimentation en liquide à traiter.

Dans un premier mode de réalisation, l'étape b) est effectuée en injectant le liquide de lavage en surpression par rapport à la pression d'air (ou de gaz) qui règne dans le compartiment concentrat.

20 Dans un deuxième mode de réalisation de l'étape b), le compartiment concentrat est mis sous vide partiel.

Enfin dans un troisième mode de réalisation, l'étape b) est effectuée par injection de liquide de lavage en surpression et mise sous vide partiel du compartiment concentrat (combinaison des deux modes de réalisation précédents).

Sans vouloir se lier à une quelconque théorie, on considère que l'amélioration de l'efficacité rétrolavage est due à la raison suivante: après sa vidange le compartiment concentrat est plein d'air ou du injecté à la pression atmosphérique pression. Lors du rétrolavage, le liquide de lavage (eau par exemple) traverse les membranes et s'écoule de l'autre côté et le long des membranes en formant un film qui constitue un anneau autour de membrane glissant rapidement le long des membranes en

favorisant le décollement par rétrolavage des matières déposées et en entraînant les matières décollées. La vitesse de l'écoulement du film liquide est supérieure à celle que l'on aurait si le compartiment concentrat était plein d'eau. La quantité totale de liquide s'écoulant le long de la membrane croît en descendant, ce qui augmente l'épaisseur du film liquide et le débit.

5

10

15

20

25

30

35

Il existe selon la perméabilité et le diamètre extérieur des membranes, une longueur de membrane limite au-delà de laquelle l'écoulement de liquide de lavage ne se fait plus sous forme de films liquides indépendants les uns des autres et entourant chaque membrane mais, du fait que tous les films liquides se rejoignent, d'un courant de liquide occupant tout l'espace entre les membranes. Mais il reste suffisamment d'air dans le de l'espace constitué ici compartiment concentrat. intérieur entre les membranes et entre le carter et le ou les faisceaux de membranes pour que le courant de liquide ait une vitesse de déplacement supérieure à ce qu'elle serait si le carter était plein de liquide dans les mêmes conditions de rétrolavage.

Un avantage supplémentaire du procédé de nettoyage selon l'invention est que le fait de vider le compartiment concentrat avant le rétrolavage permet d'éliminer la quasi totalité si ce n'est la totalité des matières en suspension ou dissoutes non déposées sur les membranes. La quantité de liquide de rétrolavage est alors limitée à celle nécessaire pour décoller le dépôt des membranes et à l'entraîner vers la sortie du compartiment concentrat.

L'invention n'est pas limitée au cas où le compartiment concentrat est constitué par l'espace intérieur du carter et où de ce fait le compartiment perméat est constitué par l'espace intérieur des membranes.

procédé s'applique également aux membranes tubulaires mésoporeuses à peau interne pour lesquelles la filtration s'effectue de l'intérieur (compartiment concentrat) vers l'extérieur (compartiment perméat), des tubulaires, de même qu'aux membranes tubulaires symétriques (double peau) ou isotropes (sans peau) pour lesquelles c'est le sens de filtration qui définit les compartiments perméat et concentrat, le perméat étant constitué par l'espace compartiment intérieur des membranes quand la filtration se fait de l'extérieur vers l'intérieur des membranes et par l'espace extérieur autour et entre les membranes lorsque la filtration se fait de l'intérieur vers l'extérieur des membranes, le compartiment concentrat étant alors l'autre espace délimité par respectivement membranes.

5

15

20

25

30

Le procédé de nettoyage selon l'invention trouve une application dans tous les cas où l'on effectue une filtration sur membranes tubulaires, quel que soit le liquide à filtrer et quelle que soit la nature des membranes tubulaires utilisées. Il peut notamment être utilisé sur des membranes tubulaires mésoporeuses à peau interne, à peau externe, à double peau ou isotropes et quelle que soit la nature chimique de la membrane tubulaire (polymère, céramique, etc.). Il trouve une application particulière à l'échelle industrielle dans le traitement de l'eau en vue de sa distribution dans les réseaux publics, avec utilisation de membranes tubulaires constituées d'un polymère poreux. C'est cette application qui sera mise en ceuvre dans les exemples qui suivent sans toutefois limiter l'invention à cette seule utilisation.

La figure unique illustre de façon schématique le circuit hydraulique dans le cas d'un module de membranes tubulaires à peau externe 2 contenues dans un carter 1.

L'alimentation en eau turbide se fait par la pompe d'alimentation P1 dans le carter et l'eau limpide (perméat) est recueillie dans la tête 4 du carter et collectée dans un réservoir de perméat 5 qui peut être isolé du module d'ultrafiltration par une vanne V2. Une vanne V1 en bas du carter 1 et une vanne V4 en tête de vidange permettent la du compartiment concentrat 3. Le rétrolavage se fait par l'intermédiaire d'une conduite 6 recyclant une portion du perméat du réservoir 5 au compartiment perméat (4 plus intérieur des membranes) par l'intermédiaire d'une pompe rétrolavage P2 et d'une vanne V3.

Exemple 1 (comparatif)

10

15

20

25

30

De l'eau de rivière avec une turbidité de 10 NTU et un contenu total en carbone organique de 10ppm est introduite à un débit de 1 m³/h à l'aide d'une pompe d'alimentation P1 par l'extrémité supérieure d'un carter 1 contenant un faisceau 2 de fibres creuses polymères à peau externe de diamètre externe de 1mm, la surface totale de filtration étant de 20 m². L'eau introduite dans le compartiment concentrat 3 entre le faisceau 2 de fibres et le carter 1 traverse la paroi des membranes et est évacuée par le canal interne de celle-ci vers la tête supérieure 4 du carter. Elle est envoyée au réservoir de perméat 5.

Au début de l'opération, la pression mesurée dans le carter s'établit à 150 000 Pa. Au fur et à mesure que la filtration se poursuit, les particules et les espèces par les membranes tubulaires dissoutes arrêtées s'accumulent sur leur surface extérieure en formant une couche brunâtre (on notera que l'utilisation de fibres à examen visue1 de l'état externe permet un peau d'encrassement des fibres au cours des expériences effectuées dans un carter en matière transparente).

Après 15 mn de fonctionnement, on a filtré 250 l d'eau turbide et la pression dans le carter a atteint la valeur de 157 000 Pa.

On arrête alors la pompe P1 d'alimentation en eau turbide, on isole le réservoir de perméat 5 en fermant la vanne V2, on met en route la pompe de rétrolavage P2 qui envoie du liquide de lavage, avantageusement de l'eau que l'on vient d'obtenir, et on ouvre ensuite le dispositif d'évacuation (vanne V1) du compartiment concentrat (il n'y a donc pas de vidange préalable de celui-ci).

A l'aide d'une vanne de décharge V3 située au refoulement de la pompe de rétrolavage P2, on règle la pression de rétrolavage à une valeur de 400 000 Pa. Cette pression est appliquée pendant 1 mm, durée pendant laquelle on utilise 55 l de liquide filtré et les 15 l de concentrat contenus initialement dans le carter.

On reprend ensuite le cycle de filtration par arrêt de la pompe de rétrolavage P2, en fermant l'évacuation 20 V1 du carter et en redémarrant la pompe d'alimentation P1.

On constate que la pression initiale nécessaire pour filtrer 1 m³/h est de 152 000 Pa et qu'après 15 mn elle est montée à 159 000 Pa. On déclenche alors un nouveau rétrolavages comme Des précédemment. rétrolavage successifs sont effectués pendant 78 h. Au bout de ce temps, la pression dans le carter en début de cycle de filtration est de 170 000 Pa. La pression en début de cycle après 78 h est donc supérieure à celle nécessaire au début de l'essai (150 000 Pa). La montée de pression au cours du temps est linéaire et est de 256 Pa par heure de filtration. Après rétrolavage, les fibres sont toujours recouvertes d'une pellicule brune.

Exemple 2 (selon l'invention).

15

25

35 De l'eau de rivière ayant une turbidité variant au cours du temps entre 60 et 10 NTU et avec un contenu

total en carbone organique de 10ppm est introduite à un débit de 1 m³/h dans l'entrée supérieure d'un carter contenant un faisceau de fibres creuses identique à celui utilisé dans l'exemple 1. Toute l'eau introduite traverse la paroi des membranes tubulaires et remplit le réservoir de perméat 5.

5

10

15

La pression initiale mesurée dans le carter s'établit à 150 000 Pa. Après 15 mn de fonctionnement, on a filtré 250 l d'eau turbide et la pression dans le carter a atteint la valeur de 160 000 Pa. On procède alors au lavage de la manière suivante : on arrête la pompe P1 on ouvre la brute, d'alimentation en eau d'évacuation V1 du carter et la vanne V4 d'entrée d'air située en partie supérieure, de façon à évacuer le (compartiment carter le contenu dans concentrat concentrat 3).

Quand tout le liquide est évacué, ce qui prend environ 30 s et qui représente une perte en eau brute de 15 l, on déclenche la pompe de rétrolavage P2 avec l'arrivée d'eau (vanne V2) dans fermeture de 20 réservoir de perméat 5. Pendant 20 s, la pompe de rétrolavage P2 applique une pression de 400 000 Pa à l'intérieur des fibres. On utilise alors 20 l de liquide filtré. Lors du rétrolavage, on observe que le dépôt brun constaté sur les membranes est entraîné par le 25 liquide vers la sortie d'évacuation du carter. Tout le liquide qui a traversé les membranes s'écoule le long de celles-ci sans remplir le carter avant d'être évacué. Après les 20 s de lavage, on reprend la filtration en laissant ouverte pendant 1 mm la vanne d'entrée d'air V4 30 de manière à chasser l'air contenu dans le carter. On constate que la pression nécessaire alors pour filtrer 1 m³/h est de 150 000 Pa et qu'après 15 mm elle est montée à 160 000 Pa. On déclenche alors un nouveau rétrolavage 35 comme précédemment. Des rétrolavages successifs ont été effectués pendant 144 h. Au bout de 78 h, la pression dans le carter en début de cycle est de 153 000 Pa. Il y a donc une légère montée en pression au cours du temps, mais bien plus faible que dans l'exemple comparatif précédent. La montée en pression est linéaire et est de 38 Pa par heure de filtration.

Après rétrolavage les fibres sont blanches et on ne voit pas de pellicule brune.

Au bout de 144 h, la pression dans le carter est montée à 155 400 Pa.

#### 10 Exemple 3

5

Si dans l'exemple 2 on réduit la pression de rétrolavage de 400 000 Pa à 250 000 Pa, la consommation en eau de lavage qui était de 20 l est ramenée à 9 l. La montée en pression au cours du temps est du même ordre 15 de grandeur que celle constatée dans l'exemple 2.

On voit donc que l'on a avec une consommation d'eau réduite un bien meilleur rétrolavage que dans l'exemple comparatif.

Les exemples précédents ont été mis en ceuvre avec arrêt de l'alimentation en eau à filtrer pendant le rétrolavage, mais cet arrêt n'est pas indispensable. Toutefois un avantage supplémentaire provient du fait qu'à la reprise de cette alimentation, l'air ou le gaz restant dans le carter en fin de lavage est poussé sous 25 pression vers une évacuation d'air. Si des fuites existent au niveau de la plaque de tête des membranes, niveau elles-mêmes ou au membranes les l'étanchéité entre les compartiments concentrat perméat, on observe alors des bulles d'air ou de gaz dans le compartiment perméat. Ceci permet donc de détecter des fuites si une portion du compartiment perméat est visible.

Pour la mise en oeuvre des trois variantes de l'étape a) et des trois modes de réalisation de l'étape b), on 35 joue

- pour l'étape a) sur l'ouverture de la vanne V4 (première variante), sur l'injection d'air ou de gaz comprimé en amont de la vanne V4 qui reste ouverte (deuxième variante), sur l'adjonction éventuelle d'une pompe en aval de la vanne V1 la vanne V4 étant toujours ouverte (troisième variante).
- pour l'étape b), sur la pression imposée par la pompe P2 et la vanne V3, sur l'adjonction d'une pompe en aval de la vanne V1 et sur leur combinaison.
- On peut en outre améliorer encore l'efficacité du rétrolavage en chlorant le liquide de rétrolavage car il a été constaté qu'un tel traitement améliore l'efficacité d'un rétrolavage quel que soit le type de celui-ci.

### REVENDICATIONS

1.- Procédé de nettoyage de membranes tubulaires mésoporeuses d'ultrafiltration (incluant les fibres creuses) montées en faisceau dans un carter, avec délimitation d'un compartiment concentrat où s'accumulent les matières retenues tant en suspension que sur les membranes et d'un compartiment perméat collectant le liquide filtré, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à

5

15

20

- a) vider le compartiment concentrat pour évacuer le 10 liquide à filtrer qu'il contient et les matières en suspension, puis
  - b) procéder à un rétrolavage par passage de liquide du compartiment perméat vers le compartiment concentrat au travers des membranes pour décoller et évacuer les impuretés déposées sur celles-ci.
  - 2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on effectue l'étape a) par ouverture d'un système d'évacuation du compartiment concentrat et d'un dispositif de mise à pression atmosphérique de ce compartiment concentrat.
  - 3.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on effectue l'étape a) avec ouverture d'un système d'évacuation du compartiment concentrat et injection d'un gaz sous pression dans ledit compartiment.
- 4.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on effectue l'étape a) par aspiration du concentrat à travers un système d'évacuation du compartiment concentrat et ouverture d'un dispositif de

- mise à la pression atmosphérique du compartiment concentrat.
- 5.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'étape b) est effectuée en injectant le liquide de lavage en surpression par rapport à la pression d'air (ou de gaz) qui règne dans le compartiment concentrat.
- 6.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que dans l'étape b), le compartiment concentrat est mis sous vide partiel.

10

25

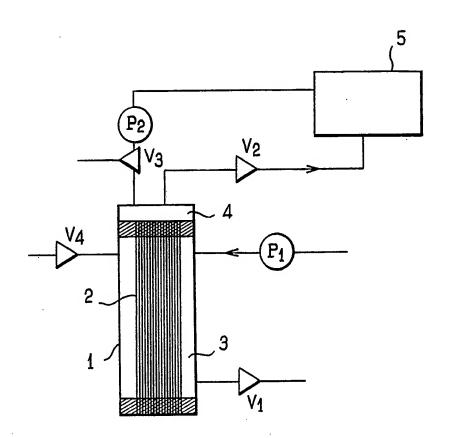
- 7.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'étape b) est effectuée par injection de liquide de lavage en surpression et mise sous vide partiel du compartiment concentrat.
- 8.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'on effectue l'étape b) sans alimentation en liquide à filtrer dans le compartiment concentrat.
- 9.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 20 1 à 7, caractérisé en ce qu'on effectue l'étape b) avec alimentation en liquide à filtrer dans le compartiment concentrat.
  - 10. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'on détecte les fuites éventuelles au niveau des membranes ou de leur montage au carter, à la reprise de l'alimentation en liquide à filtrer, par apparition de bulles d'air ou de gaz dans le compartiment de recueil du liquide filtré.
- 11.- Procédé selon l'une quelconque des 30 revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le liquide filtré injecté dans la phase b) est préalablement additionné d'un agent de chloration.
- 12.- Utilisation du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, pour le nettoyage de membranes tubulaires à peau externe, le compartiment concentrat étant constitué par l'espace intérieur du

carter autour et entre les membranes réunies en faisceau et le compartiment perméat étant constitué par l'intérieur des membranes tubulaires.

13.- Utilisation du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 pour le nettoyage de membranes tubulaires à peau interne, le compartiment concentrat étant constitué par l'espace intérieur des membranes et le compartiment perméat par l'espace intérieur du carter autour et entre les membranes.

5

14. Utilisation du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 pour le nettoyage de membranes tubulaires symétriques ou isotropes, le compartiment perméat étant constitué par l'espace intérieur des membranes lorsque la filtration se fait de l'extérieur vers l'intérieur des membranes et par l'espace intérieur du carter autour et entre les membranes lorsque la filtration se fait de l'intérieur vers l'extérieur des membranes, le compartiment concentrat étant constitué par l'autre espace délimité par les membranes.



# REPUBLIQUE FRANÇAISE

Nº d'enregistrement national

### INSTITUT NATIONAL

de la

PROPRIETE INDUSTRIELLE

### RAPPORT DE RECHERCHE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

FR 9103615 454914 FA

	JMENTS CONSIDERES COM Citation du document avec indication, et		concernées de la demande		
atégoric	des parties pertinentes	i cas de pestili,	examinée		
Y	GB-A-2 181 363 (UNITED KI ENERGY AUTHORITY) * revendications 1,3,4; pa		1-14		
	33-51; figure 1 *				
Y	WO-A-8 501 449 (MEMTEC LI * revendications 1,6; figu 	mileu) re 2 *	1-14	·	
A	US-A-4 414 113 (T. LATERR * revendications 1,6; figu 	A) re 1 *	1,12		
				DOMAINES TECHNIQUES	
				RECHERCHES (Int. Cl.5)	
				B 01 D	
	Date	d'achèrement de la recherche 12-12-1991	CORE	Exercises DERO ALVAREZ M.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES  X: particulièrement pertinent à lui seul y: particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A: pertinent à l'encontre d'au moins une revendication on arrière-plan technologique général		E ; document de br à la date de dép de dépôt ou qu' D ; cité dans la den	T: théorie ou principe à la base de l'invention E: document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D: cité dans la demande L: cité pour d'autres raisons		